

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2003/002398



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 2002/CVG002	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/002398	International filing date (day/month/year) 04 March 2003 (04.03.2003)	Priority date (day/month/year) 06 March 2002 (06.03.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01M 8/10, C08J 5/22		
Applicant PEMEAS GmbH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.	
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet.	
<input checked="" type="checkbox"/>	This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>5</u> sheets.	
3. This report contains indications relating to the following items:	
I <input checked="" type="checkbox"/>	Basis of the report
II <input type="checkbox"/>	Priority
III <input type="checkbox"/>	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/>	Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/>	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input type="checkbox"/>	Certain documents cited
VII <input type="checkbox"/>	Certain defects in the international application
VIII <input type="checkbox"/>	Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 09 September 2003 (09.09.2003)	Date of completion of this report 25 June 2004 (25.06.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/002398

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages 1,2,4-46, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages 3, filed with the letter of 26 April 2004 (26.04.2004)
- ☒ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages 1-15, filed with the letter of 07 May 2004 (07.05.2004)
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 16
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/02398

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations**1. Cited documents**

D1: US-A-3224908

(in particular column 1, lines 18-70; column 2, lines 10-31; column 2, line 65 to column 3, line 65; example 1; claims 1-3)

2: US-B1-6248469

(in particular column 6, lines 51-56; column 7, lines 1-9; column 7, lines 18-59; column 8, lines 13-18; column 8, lines 29-34; column 9, lines 3-13; column 12, line 63 to column 13, line 3; column 13, lines 43-48; column 14, lines 26-41; column 14, line 66 to column 15, line 12; column 16, lines 38-65; column 17, lines 22-27; column 17, lines 46-50, tables 4-7; claims 1-9, 12-17, 26, 33-35)

2. Novelty (PCT Article 33(2))

2.1 The application discloses mixtures that contain vinyl-substituted phosphonic acid and an additional polymer component, membranes based on these mixtures and their application in membrane electrode units and fuel cells. To produce the membranes, a flat structure of the mixture is produced on a support and then the vinyl-containing

phosphonic acid is polymerized. The membrane has a thickness of between 15-1000 μm .

2.2 D1 describes a mixture containing vinyl-substituted phosphonic acid, a polymer, preferably a polar polymer, and a solvent. The mixture is used for corrosion prevention and to improve the adhesiveness of coatings on metal surfaces (column 1, lines 15-22).

The composition of vinyl-substituted phosphonic acid to polymer, relative to the weight, varies from 98:2 to 20:80 (column 2, lines 10-31). After application to the metal surface, radical polymerization of the vinyl-substituted phosphonic acid is carried out (column 2, line 65 to column 3, line 65; example 1). D1 does not make any reference to a layer thickness of the membrane and the addition of a crosslinker. Polyazols and polysulfones are not mentioned as examples of polar polymers. Furthermore, an allusion to the use in membrane electrode assemblies and fuel cells cannot be found in D1. The subject matter of claims 1 to 15 is therefore novel over D1.

2.3 D2 discloses composite membranes and their application in fuel cells based on a polymer substrate, for example, polyazols or polysulfones (tables 4-7) and an ion-conducting polymer, for example, polyvinyl phosphonic acid (column 14, lines 26-41). The composite membrane is produced by means of (column 14, line 66 to column 15, line 12):

- impregnating the substrate with the ion-conducting polymer; or
- casting a solution of both polymers; or
- impregnating a substrate with the monomers of the ion-conducting polymer, followed by polymerization; or
- extruding a mixture of both polymers.

The subject matter of claims 1 to 15 is novel over D2 because D2 does not disclose a mixture of vinyl-substituted phosphonic acid and a polar polymer or a membrane obtained by means of polymerization of flat structures of these mixtures.

3. Inventive step (PCT Article 33(3))

3.1 D1 is regarded as the prior art closest to the subject matter of independent claim 1. The distinguishing technical feature in relation to D1 is the layer thickness of 15-1000 μm . D1 does not describe the layer thickness. In the D1 examples (example 1), a metal plate is immersed in an aqueous solution of the polymer and the vinyl-substituted phosphonic acid. The concentration of these components in the solution is 0.8-6 wt.% (claim 1), and it can therefore be assumed that, after the solvent has evaporated, a layer thinner than 15 μm is obtained on the metal surface. The technical problem addressed by the application is that of finding a suitable layer thickness for proton-conducting polymer membranes. D2 proposes a layer thickness of 2.5-127 μm for proton-conducting polymer membranes (claim 31), whereas claim 1 defines a layer thickness of 15-1000 μm . Moreover, D1 relates to the improvement of the corrosive properties of metal surfaces, whereas D2 discloses proton-conducting polymer membranes for fuel cells.

Thus independent claim 1 involves an inventive step.

3.2 D1 is regarded as the prior art closest to independent claim 11, which describes mixtures consisting of vinyl-containing phosphonic acid and a polyazol and/or polysulfone. The solubility of the polymer(s) is at least 1 wt.% at a temperature of 160°C and 1 bar. The

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 03/02398

distinguishing technical features are the use of polyazols and/or polysulfones and the specified minimum solubility. D2 does not suggest any mixtures of this type, and claim 11 is therefore both novel and inventive.

4. Industrial applicability (PCT Article 33(4))

The invention can be used in the field of fuel cells, and claims 1 to 15 therefore meet the requirements of PCT Article 33(4).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 28 JUN 2004

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 2002/CGV002	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEAA16)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/02398	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04.03.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 06.03.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK H01M8/10		
Anmelder CELANESE VENTURES GMBH et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).



Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

30.07.2004

107

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 09.09.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 25.06.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Götz, H Tel. +49 89 2399-6928 

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/02398

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1, 2, 4-46 in der ursprünglich eingereichten Fassung
3 eingegangen am 26.04.2004 mit Telefax

Ansprüche, Nr.

1-15 eingegangen am 07.05.2004 mit Telefax

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☒ Ansprüche, Nr.: 16
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/02398

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-15 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-15 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-15 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Zitierte Dokumente

D1: US-A-3224908

(vor allem Spalte 1, Zeile 18 - 70; Spalte 2, Zeile 10 - 31; Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 65; Beispiel 1; Ansprüche 1 - 3)

D2: US-B1-6248469

(vor allem Spalte 6, Zeile 51 - 56; Spalte 7, Zeile 1 - 9; Spalte 7, Zeile 18 - 59; Spalte 8, Zeile 13 - 18; Spalte 8, Zeile 29 - 34; Spalte 9, Zeile 3 - 13; Spalte 12, Zeile 63 - Spalte 13, Zeile 3; Spalte 13, Zeile 43 - 48; Spalte 14, Zeile 26 - 41; Spalte 14, Zeile 66 - Spalte 15, Zeile 12; Spalte 16, Zeile 38 - 65; Spalte 17, Zeile 22 - 27; Spalte 17, Zeile 46 - 50; Table 4 - 7; Ansprüche 1 - 9, 12 - 17, 26, 33 - 35)

2. Neuheit, Artikel 33(2) PCT

2.1 Die Anmeldung offenbart Mischungen welche vinylsubstituierte Phosphonsäure und eine weitere Polymerkomponente enthalten, Membranen basierend auf diesen Mischungen und ihre Anwendung in Membranelektrodeneinheiten und Brennstoffzellen. Zur Herstellung der Membranen wird ein flächiges Gebilde der Mischung auf einem Träger hergestellt und anschließend die vinylhaltige Phosphonsäure polymerisiert. Die Membran weist eine Dicke zwischen 15-1000 µm auf.

2.2 Dokument D1 beschreibt eine Mischung enthaltend vinylsubstituierte Phosphonsäure, ein Polymer, bevorzugt ein polares Polymer, und ein Lösungsmittel. Die Mischung wird als Korrosionsschutz und zur Verbesserung der Haftung von Lacken auf Metalloberflächen in Form einer Beschichtung angewandt (Spalte 1, Zeile 15-22). Die Zusammensetzung vinylsubstituierte Phosphonsäure : Polymer, bezogen auf das Gewicht, variiert von 98 : 2 bis zu 20 : 80 (Spalte 2, Zeile 10-31). Nach dem Aufbringen auf die Metalloberfläche erfolgt eine radikalische Polymerisation der vinylsubstituierten Phosphonsäure (Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 65; Beispiel 1). Dokument D1 enthält keine Hinweise auf eine Schichtdicke der Membran und das Hinzufügen eines

Vernetzern. Polyazole und Polysulfone werden nicht als Beispiele für polare Polymere erwähnt. Außerdem sind in Dokument D1 keine Hinweise für die Anwendung in Membran-Elektroden-Einheiten und Brennstoffzellen zu finden. Folglich ist der Gegenstand der Ansprüche 1-15 neu gegenüber D1.

2.3 Dokument D2 offenbart Kompositmembranen und deren Anwendung in Brennstoffzellen basierend auf einem polymeren Substrat, z. B. Polyazole oder Polysulfone (Tebllen 4-7) und einem ionenleitenden Polymeren, z. B. Polyvinylsphosphonsäure (Spalte 14, Zeile 26-41). Die Kompositmembran wird hergestellt durch (Spalte 14, Zeile 66 - Spalte 15, Zeile 12):

- Impregnieren des Substrats mit dem ionenleitenden Polymeren oder
- Gießen einer Lösung beider Polymere oder
- Impregnieren eines Substrats mit den Monomeren des ionenleitenden Polymers und anschließende Polymerisation oder
- Extrusion einer Mischung beider Polymere.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-15 ist neu gegenüber Dokument D2, da D2 keine Mischungen von vinylsubstituierter Phosphonsäure und einem polaren Polymeren und keine Membranen, die durch Polymerisationen von flächigen Gebilden dieser Mischungen erhalten werden, offenbart.

3. Erfinderische Tätigkeit, Artikel 33(3) PCT

3.1 Dokument D1 wird als nächster Stand der Technik für den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 betrachtet. Das unterscheidende technische Merkmal gegenüber D1 ist die Schichtdicke von 15-1000 μm . Die Schichtdicke ist in Dokument D1 nicht beschrieben. In den Beispielen von Dokument D1 (Beispiel 1) wird in eine wässrige Lösung des Polymeren und der vinylsubstituierten Phosphonsäure eine Metallplatte eingetaucht. Die Konzentration dieser Komponenten in der Lösung beträgt 0.8 - 6 Gew.-% (Anspruch 1), wodurch davon ausgegangen werden kann, daß nach dem Abdampfen des Lösungsmittels eine Schicht dünner als 15 μm auf der Metalloberfläche erhalten wird. Das zugrunde liegende technische Problem ist das Auffinden einer geeigneten Schichtdicke für protonenleitende Polymermembranen. Dokument D2 schlägt eine Schichtdicke von 2.5 - 127 μm für protonenleitende Polymermembranen vor (Anspruch 31), während Anspruch 1 Schichtdicken von 15-1000 μm beansprucht. Außerdem bezieht sich Dokument D1 auf die Verbesserung der Korrosionseigenschaften von Metalloberflächen, während Dokument D2 protonenleitende Polymermembranen für Brennstoffzellen offenbart.

Der unabhängige Anspruch 1 beruht somit auf einer erfinderischen Tätigkeit.

3.2 Dokument D1 wird als nächster Stand der Technik für den unabhängigen Anspruch 11 betrachtet, der Mischungen bestehend aus vinylhaltiger Phosphonsäure und einem Polyazol und/oder Polysulfon beschreibt. Die Löslichkeit des/der Polymer(en) beträgt mindestens 1 Gew.-% bei einer Temperatur von 160 °C und 1 bar. Die unterscheidenden technischen Merkmale sind die Verwendung von Polyazolen und/oder Polysulfonen und die angegebene Mindestlöslichkeit. Dokument D2 enthält keine Hinweise auf derartige Mischungen, wodurch Anspruch 11 nicht nur neu sondern auch erfinderisch ist.

4. Industrielle Anwendbarkeit, Artikel 33(4) PCT

Die Erfindung findet Anwendung in dem Bereich der Brennstoffzellen und Ansprüche 1-15 erfüllen somit die Erfordernisse des Artikels 33(4) PCT.

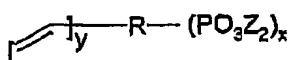
PCT/EP03/02398

1

Patentansprüche gemäß Hauptantrag

2002/CVG 002

1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyvinylphosphonsäure erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen eines Polymeren mit Vinylhaltiger Phosphonsäure,
 - B) Bildung eines flächigen Gebildes unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger
 - C) Polymerisation der in dem flächigen Gebilde gemäß Schritt B) vorhandenen Vinylhaltigen Phosphonsäure
 dadurch gekennzeichnet, dass die Membran eine Dicke im Bereich von 15µm bis 1000µm aufweist.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem in Schritt A) eingesetzten Polymeren um hochtemperaturstabile Polymere, die mindestens ein Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatom in einer oder in unterschiedlichen Wiederholungseinheit enthalten, handelt.
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein oder mehrerer Polyazole und/oder Polysulfone in Schritt A) eingesetzt werden.
4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt A) hergestellte Mischung Verbindungen der Formel



worin

- R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,
- Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

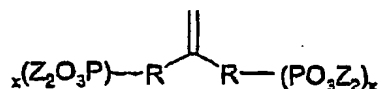
PCT/EP03/02398

2

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

y eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet

und/oder der Formel



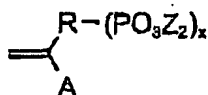
worin

R eine Bindung, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können.

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet,

und/oder der Formel



worin

A eine Gruppe der Formeln COOR², CN, CONR², OR² und/oder R² darstellt,

worin R² Wasserstoff, eine C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können

R eine Bindung, eine zweibindige C1-C15-Alkylengruppe, zweibindige C1-C15-Alkylenoxygruppe, beispielsweise Ethylenoxygruppe oder zweibindige C5-C20-Aryl- oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, COOZ, -CN, NZ₂ substituiert sein können,

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, C1-C15-Alkylgruppe, C1-C15-Alkoxygruppe, Ethylenoxygruppe oder C5-C20-Aryl oder Heteroarylgruppe bedeutet, wobei die vorstehenden Reste ihrerseits mit Halogen, -OH, -CN, substituiert sein können und

x eine ganze Zahl 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 bedeutet, enthält.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt A) hergestellte Mischung zur Vernetzung befähigte Monomere enthält.
6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation gemäß Schritt C) durch eine Substanz bewirkt wird, die zur Bildung von Radikalen befähigt ist.
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation gemäß Schritt C) durch Bestrahlung mit IR- bzw. NIR-Licht, UV-Licht, β -, γ - und/oder Elektronen Strahlen erfolgt.
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran eine Eigenleitfähigkeit von mindestens 0,001 S/cm aufweist.
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran zwischen 0,5 und 97 Gew.-% des Polymeren und zwischen 99,5 und 3 Gew.-% Polyvinylphosphonsäure enthält.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.
11. Mischung enthaltend Vinylhaltige Phosphonsäure definiert in Anspruch 4 und mindestens ein Polymer das eine Löslichkeit von mindestens 1 Gew.-% bei einer Temperatur von 160°C und 1 bar in der Vinylhaltige Phosphonsäure aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ausgewählt ist aus Polyazolen und/oder Polysulfonen.

07.05.2004

EP0302398

7. MAI. 2004 16:29

LUDERSCHMIDT HOECHST

NR. 933

S. 6/6

PCT/EP03/02398

4

12. Mischung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens ein zur Vernetzung befähigtes Monomer enthält.
13. Mischung gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens einen Starter enthält der zur Bildung von Radikalen befähigt ist.
14. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10.
15. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 14 und/oder eine oder mehrere Membranen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

Empf.zeit:07/05/2004 17:24

GEÄNDERTES BLATT

40 P.006

PCT/EP03/02398

3

US6110616 beschreibt Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Herstellung von Kationenaustauschermembranen für Brennstoffzellen.

5 Eine weitere Klasse von tetrafluorierten Kationenaustauschermembranen kann durch Strahlenpfropfen und nachfolgende Sulfonierung hergestellt werden. Dabei wird, wie in EP667983 oder DE19844645 beschrieben, an einem zuvor bestrahlten Polymerfilm eine Pfropfungsreaktion vorzugsweise mit Styrol durchgeführt. In einer nachfolgenden Sulfonierungsreaktion erfolgt dann die Sulfonierung der Seitenketten. Gleichzeitig mit der Pfropfung kann auch eine Vernetzung durchgeführt und somit die mechanischen
10 Eigenschaften verändert werden.

Neben obigen Membranen wurde eine weitere Klasse nichtfluorierter Membranen durch Sulfonierung von hochtemperaturstabilen Thermoplasten entwickelt. So sind Membranen aus sulfonierten Polyetherketonen (DE4219077, EP96/01177), sulfoniertem Polysulfon (J. Membr. Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertem Polyphenylensulfid (DE19527435) bekannt.
15 Ionomere hergestellt aus sulfonierten Polyetherketonen sind in WO 00/15691 beschrieben.

Desweiteren sind Säure-Base-Blendmembranen bekannt, die wie in DE19817374 oder WO 01/18894 beschrieben durch Mischungen von sulfonierten Polymeren und basischen Polymeren hergestellt werden. Darüber hinaus beschreibt US-B1-6248469 Membranen, die
20 Wasser benötigen, um eine Elektronenleitfähigkeit zu erzielen. Die Druckschrift US-A-3224908 beschreibt Beschichtungsmittel, die als Korrosionsschutz dienen.

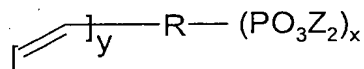
Zur weiteren Verbesserung der Membraneigenschaften kann eine aus dem Stand der Technik bekannte Kationenaustauschermembran mit einem hochtemperaturstabilen Polymer
25 gemischt werden. Die Herstellung und Eigenschaften von Kationenaustauschermembranen bestehend aus Blends aus sulfoniertem PEK und a) Polysulfonen (DE4422158), b) aromatischen Polyamiden (42445264) oder c) Polybenzimidazol (DE19851498) sind beschrieben.

30 Nachteil all dieser Kationenaustauschermembranen ist die Tatsache, dass die Membran befeuchtet werden muss, die Betriebstemperatur auf 100°C beschränkt ist, und die Membranen eine hohe Methanolpermeabilität aufweisen. Ursache für diese Nachteile ist der Leitfähigkeitsmechanismus der Membran, bei der der Transport der Protonen an den Transport des Wassermoleküls gekoppelt ist. Dies bezeichnet man als „Vehicle-Mechanismus“ (K.-D. Kreuer, Chem. Mater. 1996, 8, 610-641).
35

Als zweite Kategorie sind Polymerelektrolytmembranen mit Komplexen aus basischen Polymeren und starken Säuren entwickelt worden. So beschreibt

Patent Claims:

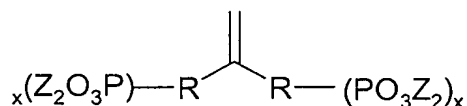
1. Proton-conducting polymer membrane based on polyvinylphosphonic acid obtainable by a process comprising the steps
- 5 A) Mixing a polymer with vinyl-containing phosphonic acid,
 B) Forming a two-dimensional structure using the mixture according to step A) on a carrier,
 C) Polymerisation of the vinyl-containing phosphonic acid present in the two-dimensional structure according to step B).
- 10 2. Membrane according to claim 1, characterised in that the polymer used in step A) are high temperature-stable polymers that contain at least one nitrogen, oxygen and/or sulfur atom in a repeating unit or in different repeating units.
- 15 3. Membrane according to claim 1, characterised in that one or more polyazoles and/or polysulfones are used in step A).
4. Membrane according to claim 1, characterised in that the mixture produced in step A) contains compounds of the formula



20 wherein

- R denotes a bond, a C1-C15 alkyl group, C1-C15 alkoxy group, ethyleneoxy group or C5-C20 aryl or heteroaryl group, wherein the above radicals may in turn be substituted by halogen, -OH, -COOZ, -CN, NZ₂,
- 25 Z independently of one another denote hydrogen, a C1-C15 alkyl group, C1-C15 alkoxy group, ethyleneoxy group or C5-C20 aryl or heteroaryl group, wherein the aforementioned radicals may in turn be substituted by halogen, -OH, -CN, and
- x is a whole number 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10
- 30 y is a whole number 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10

and/or the formula



REPLACED BY
ART 34 AMDT

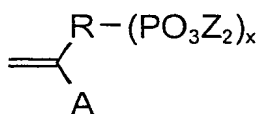
wherein

R denotes a bond, a C1-C15 alkyl group, C1-C15 alkoxy group, ethyleneoxy group or C5-C20 aryl or heteroaryl group, wherein the above radicals may in turn be substituted by halogen, -OH, -COOZ, -CN, NZ₂,

Z independently of one another denote hydrogen, a C1-C15 alkyl group, C1-C15 alkoxy group, ethyleneoxy group or C5-C20 aryl or heteroaryl group, wherein the aforementioned radicals may in turn be substituted by halogen, -OH, -CN, and

x is a whole number 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10

and/or the formula



wherein

A represents a group of the formulae COOR², CN, CONR₂², OR² and/or R², wherein R² denotes hydrogen, a C1-C15 alkyl group, C1-C15 alkoxy group, ethyleneoxy group or C5-C20 aryl or heteroaryl group, wherein the aforementioned radicals may in turn be substituted by halogen, -OH, COOZ, -CN and NZ₂

R denotes a bond, a double bond C1-C15 alkylene group, C1-C15 alkyleneoxy group, for example an ethyleneoxy group or double bond C5-C20 aryl or heteroaryl group, wherein the above radicals may in turn be substituted by halogen, -OH, -COOZ, -CN, NZ₂,

Z independently of one another denote hydrogen, a C1-C15 alkyl group, C1-C15 alkoxy group, ethyleneoxy group or C5-C20 aryl or heteroaryl group, wherein the aforementioned radicals may in turn be substituted by halogen, -OH, -CN, and

x is a whole number 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 or 10.

5. Membrane according to claim 1, characterised in that the mixture prepared in step A) contains monomers capable of undergoing crosslinking.

6. Membrane according to claim 1, characterised in that the polymerisation according to step C) is effected by a substance that is capable of forming free radicals.

REPLACED BY
ART 34 AMDT

7. Membrane according to claim 1, characterised in that the polymerisation according to step C) is carried out by irradiation with IR or NIR light, UV light, β , γ rays and/or electron beams.

5 8. Membrane according to claim 1, characterised in that the membrane has an intrinsic conductivity of at least 0.001 S/cm.

9. Membrane according to claim 1, characterised in that the membrane contains between 0.5 and 97 wt.% of the polymer and between 99.5 and 3 wt.% of
10 polyvinylphosphonic acid.

10. Membrane according to claim 1, characterised in that the membrane comprises a layer containing a catalytically active component.

11. Mixture containing vinyl-containing phosphonic acid defined in claim 4 and at least one polymer that has a solubility of at least 1 wt.% in the vinyl-containing
15 phosphonic acid.

12. Mixture according to claim 11, characterised in that the polymer contains at least one nitrogen, oxygen and/or sulfur atom in a repeating unit or in different
20 repeating units.

13. Mixture according to claim 11, characterised in that the mixture contains at least one monomer capable of undergoing crosslinking.

14. Mixture according to claim 11, characterised in that the mixture contains at least one starter that is capable of forming free radicals.

15. Membrane-electrode unit containing at least one membrane according to one
30 or more of claims 1 to 10.

16. Fuel cell containing one or more membrane-electrode units according to claim 15 and/or one or more membranes according to one of claims 1 to 10.

REPLACED BY
ART 34 AMDT